

PDPG: METODOLOGIA PARA A ATRIBUIÇÃO VIBRACIONAL DE ESPECTROS OBTIDOS POR CÁLCULOS MM/QM. II: LEITURA DE PARÂMETROS GEOMÉTRICOS POR PROGRAMAS DE ASSISTÊNCIA VISUAL

Joanna Maria Ramos, Claudio Téllez Soto

UFF/ Depto de Química Inorgânica, Morro do Valonguinho s/nº - Niterói - RJ, joannamaria@uol.com.br
UFF/ Depto de Química Inorgânica, Morro do Valonguinho s/nº - Niterói - RJ, tellez@vm.uff.br

Resumo- A Percentagem de Desvio dos Parâmetros Geométricos (PDPG) de estruturas de não equilíbrio resultantes das vibrações moleculares podem ser empregadas para a atribuição dos espectros vibracionais. Neste trabalho se discute sucintamente a aplicação do procedimento PDPG para a molécula de amônia, utilizando a leitura dos parâmetros geométricos gerados pelos diferentes modos normais e visualizados no programa CHEMCRAFT, de assistência gráfica. Como extensão, a metodologia proposta para a análise dos modos normais pode ser aplicado em quaisquer compostos que haja a necessidade da caracterização espectroscópica dos modos vibracionais metal-ligante, como também se faz extensivo à caracterização de modos vibracionais fora do plano em moléculas que apresentam estruturas planas.

Palavras-chave: PDPG, espectro vibracional, cálculos MM/QM

Área do Conhecimento: Química

Introdução

A atribuição de bandas vibracionais na região de baixa energia, para complexos organometálicos, e/ou metal-aminoácido, não é trivial devido à formação de quelatos ao redor do átomo central. Nessas situações, o acoplamento de diferentes coordenadas internas vibracionais definem um modo normal sendo difícil encontrar modos vibracionais exclusivos de estiramento metal-ligante, ou de variações angulares, tal como nos casos de complexos formados com ligantes mono dentados. Atualmente, devido à enorme divulgação de métodos mecânicos-quânticos, especialmente pelo uso dos programas GAUSSIAN 98/03 (FRISCH ET AL., 1998) e GAMESS (GRANOVSKY ET AL., 2008), a atribuição vibracional veio resultar de fácil tarefa pelo uso dos recursos visuais que acompanham aos programas de execução. A análise de um espectro vibracional feito por assistência visual não tem consistência pela natural dispersão das diferentes coordenadas internas na definição de qualquer modo normal do esqueleto estrutural do complexo. Apesar de todo, os programas aludidos fornecem a matriz dos modos normais na representação do espaço das coordenadas cartesianas, e sua visualização através do programa de surpote é de fácil acesso. Da aproximação visual dos normais tomados individualmente, se podem determinar os parâmetros geométricos. A comparação em percentagem de desvio desses parâmetros com aqueles da posição de equilíbrio permite quantificar qual ou quais coordenadas internas vibracionais têm maior participação na composição do modo, e dali se pode propor a atribuição vibracional (TÉLLEZ et al., 2001).

Metodologia

Existem basicamente dois procedimentos simples para se obter a atribuição vibracional a partir dos dados das matrizes dos modos normais fornecidos pelos cálculos mecânico-quânticos. Um deles, a leitura dos parâmetros geométricos gerados pelos modos normais será o objetivo do estudo desse trabalho.

Os recursos principais do programa Chemcraft são os seguintes: 1) Fornece visualmente a estrutura geométrica do equilíbrio. 2) Fornece as coordenadas cartesianas do equilíbrio. 3) Proporciona os parâmetros geométricos do equilíbrio. 4) Visualiza a estrutura geométrica em movimento de cada modo normal. 5) Proporcionam os parâmetros geométricos dos modos normais para distintos estágios do movimento os que podem ser tabelados.

Utilizando adequadamente os recursos gráficos do programa Chemcraft, podemos determinar a percentagem de desvio dos parâmetros geométricos do equilíbrio (PDPG), e dali inferirem sobre as coordenadas internas vibracionais preponderantes na composição do modo normal, conduzindo a atribuição vibracional. 1) Determinar por procedimentos mecânicos quânticos a geometria estrutural da molécula ou complexo. 2) De pose de a geometria estrutural determinar pelo mesmo procedimento espectro vibracional. 3) Definir os parâmetros geométricos que compõem as coordenadas internas vibracionais do esqueleto estrutural. 4) Visualizar a geometria estrutural através do programa Chemcraft e anotar os parâmetros geométricos do equilíbrio correspondentes às coordenadas internas selecionadas. 5) Selecionar um modo normal do esqueleto estrutural através dos recursos gráficos

do programa Chemcraft. 6) Procurar o momento de máxima amplitude no movimento vibracional e solicitar a leitura dos parâmetros geométricos. 7) Anotar os resultados. 8) Repetir 6 até 8 quantas vezes fosse necessário. 9) Selecionar o modo seguinte e repetir as seqüências de 6 – 9. 10) De estiramentos assimétricos e simétricos N-H podem considerar-se como posse dos dados se determinará: os valores médios dos desvios de cada parâmetro geométrico, (μ); o desvio padrão, (σ); o coeficiente de variação, (CV), o erro padrão da média, (S_{μ}) e a percentagem de desvio dos parâmetros geométricos correspondentes a cada modo normal selecionado (PDPG), justificado de acordo procedimento estatístico que ilustramos nos exemplos 1 e 2. 11) Atribuir os modos normais de acordo aos resultados obtidos. Como exemplo de aplicação ilustraremos o procedimento considerando à molécula de amônia (Figura 1).

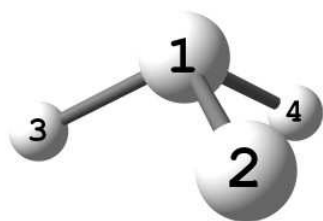


Figura 1- Molécula de amônia indicando a numeração dos átomos

As coordenadas cartesianas da posição de equilíbrio para a molécula de amônia se apresentam na Tabela 1.

Tabela 1- Coordenadas cartesianas para o estado de equilíbrio da molécula de NH_3

Nº átomo	X	Y	Z
1	0.0	0.0	0.119334
2	0.0	0.938692	-0.278469
3	0.812931	-0.469346	0.278469
4	-0.812931	0.469346	-0.278469

Dessa matriz se deduzem os seguintes parâmetros geométricos da configuração de equilíbrio: $d_{NH} = 1.01951 \text{ \AA}$ para as três ligações N-H, e ângulos interatômicos: H-N-H = 105.7604 graus. Para a molécula de amônia, seguindo o procedimento de leitura dos parâmetros geométricos em diferentes visualizações do modo normal em pontos próximos a máximo da sua amplitude, após 10 leituras para cada modo normal, obtemos o valor médio (μ) dos desvios dos parâmetros, os desvios padrões (σ), os

coeficientes de variação (CV), os erros padrões da média (S_{μ}), e a percentagem de desvio dos parâmetros geométricos padronizados (PDPG), valores que apresentamos na Tabela 2, e a partir dos quais podemos fazer a seguinte atribuição vibracional aproximada: $3567 \text{ cm}^{-1}(e)$: $\nu(NH)$ 90,5% + $\delta(HNH)$ 9,5%; $3435 \text{ cm}^{-1}(a_1)$: $\nu(NH)$ 99,4% ; $1727 \text{ cm}^{-1}(e)$: $\delta(HNH)$ 70,0% + $\nu(NH)$ 30%; $1132 \text{ cm}^{-1}(a_1)$: $\delta(HNH)$ 38,3% + $\nu(NH)$ 61,7%. Os valores indicam que os modos normais de estiramentos modos vibracionais praticamente puros, no entanto, os modos de variação angular se encontram acoplados.

Resultados

A forma das vibrações se ilustram na Figura 2, seguindo a ordem decrescente de números de onda.

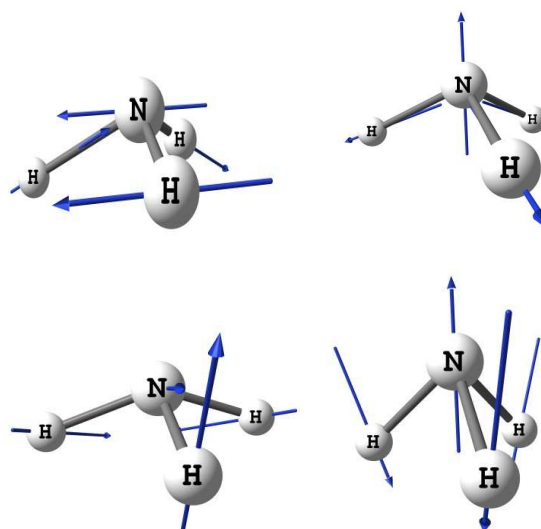


Figura 2- Formas dos modos normais da amônia

Discussão

O problema vibracional inverso pode ser colocado classicamente de duas formas diferentes: através da equação matricial $GFL = LA$ proposta por Wilson – EL Yasevich, ou pela forma matricial inversa $KCX = X\Phi$. Em ambos os casos as soluções dependem se o campo de forças utilizado é o Campo de Força de Valência Generalizado (GVFF), ou um campo de forças de Urey-Bradley, ou de Simetria Local; como também dependem do número de passos de iteração, do número de ondas experimentais que podem ser introduzidos no problema considerando moléculas isotópicas. Nesses casos, os espectroscopistas aceitam a solução do problema quando existe convergência entre os valores de números de onda calculados com os experimentais, e quando as constantes de força resultantes tem significado físico. De igual forma, os cálculos de espectros vibracionais realizados

por métodos MM/QM, darão origem valores de números de onda diferentes, de acordo às bases usadas no cálculo, e ao modelo teórico usado, por exemplo: procedimentos semi-empíricos (AM1, PM3), e procedimentos ab-initio. Em todos os casos, o acordo entre os valores de números de onda experimentais e calculados darão uma idéia da bondade do modelo utilizado.

Exemplo 2. [Ni(Gaa)₂]

Para o complexo bis-guanidoacetato de Ni(II), [Ni(Gaa)₂], mediante cálculos: DFT: B3LYP/6-311G se determinou a estrutura geométrica que ilustramos na Figura 3.

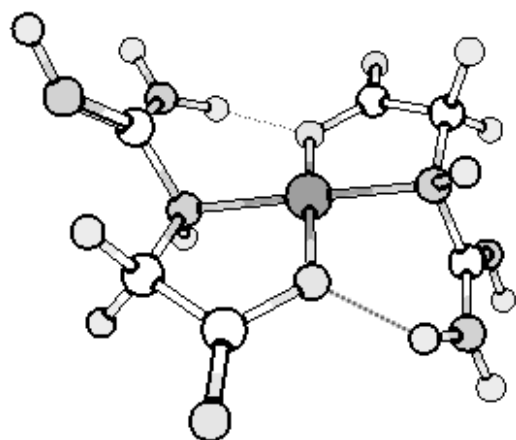


Figura 3 - Estrutura geométrica do complexo [Ni(Gaa)₂]

Neste complexo se podem definir 110 coordenadas internas vibracionais tendo como base os parâmetros geométricos. Na aproximação que considera as vibrações na região de baixa energia consideramos as coordenadas internas do esqueleto estrutural totalizando vinte e quatro parâmetros geométricos, dos quais dez correspondem a estiramentos e 14 a variações angulares. Para ilustrar o procedimento descrito pela leitura dos parâmetros geométricos gerados pelos modos normais, escolhemos o número de onda aos 361 cm⁻¹ e observamos no ambiente gráfico do programa Chemcraft o movimento vibracional correspondente. Conhecido o valor médio (μ) dos desvios dos parâmetros geométricos, após dez leituras procedemos ao cálculo dos módulos das percentagens de desvio, /% desvio/, e logo à percentagem do desvio padrão. Para o número de onda 361.0 cm⁻¹, de acordo aos resultados da análise estatística, podemos fazer a seguinte atribuição vibracional aproximada: 361 cm⁻¹: $\nu(\text{NiN})$ 21.94% + $\nu(\text{NiO})$ 17.55% + $\delta(\text{NNiO})$ 16.79%. Neste modo normal as coordenadas internas que participam

preponderantemente são as duas de estiramentos Ni-N e as duas de estiramento Ni-O. As quatro coordenadas de variação angular O-Ni-N, participam com 16.79% para a distorção do modo. Para o modo normal cujo número de onda calculado é 278 cm⁻¹, da análise percentual dos desvios dos parâmetros geométricos para esse modo em particular, deduzimos a seguinte atribuição vibracional feita duas medições nos extremos do movimento do átomo de Ni (subida e descida): 278 cm⁻¹: $\nu(\text{NiO})$ 19,4% + $\delta(\text{ONiO})$ 18,0% + $\delta(\text{NNiN})$ 7,5%, de onde observamos que as coordenadas internas de estiramento Ni-O participam com elevada percentagem na forma do modo normal. Através dos recursos gráficos do programa Chemcraft, a percepção visual da deformação das ligações Ni-O é de enorme dificuldade, o que vem com firmar a incerteza de atribuições baseadas simplesmente nas apreciações visuais do modo em movimento. A Figura 4 ilustra a “forma das vibrações” para os modos normais do esqueleto estrutural do complexo [Ni(Gaa)₂]

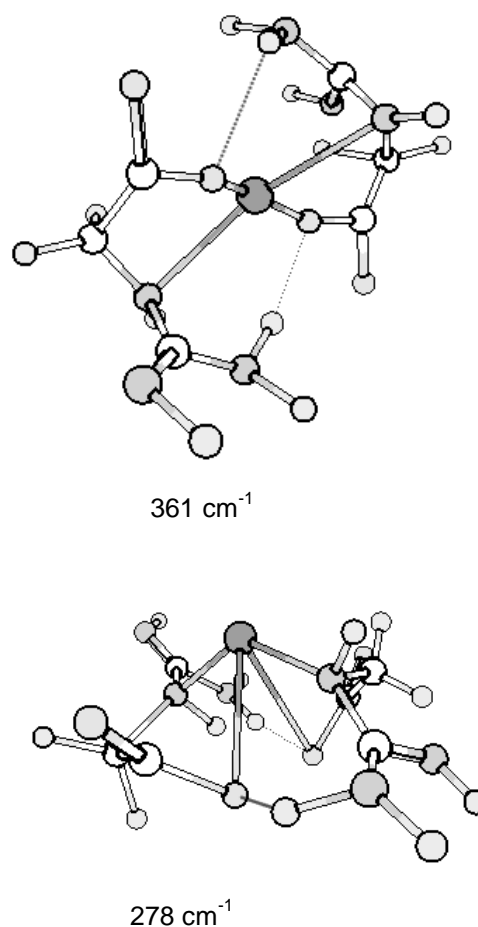


Figura 4 - Forma dos modos normais

Tabela. 2: NH₃. Números de onda calculados (B3LYP/3-21G). Parâmetros da configuração no equilíbrio e grandezas estatísticas: μ (valor médio do parâmetro); σ (desvio padrão); e percentagem do desvio padrão dos parâmetros geométricos.

Átomo	Param. Equil.	μ	Erro valor médio	%desvio padrão
1-2	1.020	1.021	0.000	0.060
1-3	1.020	1.785	0.004	45.58
1-4	1.020	0.265	0.004	44.97
2-1-3	105.76	102.87	0.047	1.66
2-1-4	105.76	110.51	0.180	2.73
3-1-4	105.76	97.05	0.190	5.00
1-2	1.020	1.590	0.010	33.39
1-3	1.020	1.583	0.009	32.98
1-4	1.020	1.583	0.009	32.98
2-1-3	1.020	106.13	0.004	0.21
2-1-4	1.020	106.13	0.004	0.21
3-1-4	1.020	106.18	0.005	0.24
1-2	1.020	1.292	0.014	18.70
1-3	1.020	1.138	0.006	8.12
1-4	1.020	1.093	0.004	5.02
2-1-3	105.76	52.02	1.390	34.50
2-1-4	105.76	151.68	0.853	30.46
3-1-4	105.76	110.99	0.265	3.47
1-2	1.020	1.174	0.001	15.10
1-3	1.020	1.174	0.001	15.10
1-4	1.020	1.175	0.001	15.10
2-1-3	105.76	115.87	0.034	9.56
2-1-4	105.76	115.87	0.034	9.56
3-1-4	105.76	115.29	0.092	9.01

Conclusões

Pelo fato de que os programas GAUSSIAN 98 (FRISCH et al., 1998) e GAMESS (GRANOVSKY et al., 2008) e outros que se usam para diversos cálculos que têm com base a mecânica quântica, não proporcionam a distribuição da energia

potencial como dado adicional na determinação de espectros vibracionais, se faz necessário deixar por explícito dois procedimentos baseados na interpretação e/ou leitura das matrizes dos modos normais na representação do espaço de coordenadas cartesianas fornecidas por esses programas.

A matriz dos modos normais (L) é também conhecida como matriz da “forma das vibrações”, e uma interpretação apropriada dela, na ausência da distribuição da energia potencial conduzirão à atribuição vibracional. Neste artigo apresentamos um método para interpretar os resultados fornecidos pelas matrizes dos modos normais por procedimentos mecânico-quântico: obtenção da matriz em coordenadas cartesianas das configurações de não equilíbrio da molécula e/ou complexo, mediante a leitura dos parâmetros geométricos gerados pelos diferentes modos normais. Por razões de consistência estatística fizemos dez leituras consecutivas dos parâmetros que conformam as definições das coordenadas internas vibracionais para cada modo, logo se determinou o desvio em percentagem padronizado desses parâmetros, e se determinaram diversas razões estatísticas, tais como o valor médio, o erro do valor médio, o desvio padrão, o coeficiente de variação, entre outros.

A atribuição vibracional baseada nesse procedimento permite ter maior confiabilidade sobre atribuições feitas meramente por aproximação visual.

Referências

- FRISCH, M. J et al. Gaussian 98, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- GRANOVSKY A. A. PC GAMESS version 7.1. Disponível em: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html>. Acesso em 02 jun. 2008.
- SOTO, C.A.T. Density functional theory study of the Fourier transform infrared and Raman spectra of dichloro-bis(2,4-pentanedionato)tin(IV). **Spectrochim Acta A**. V. 57, p. 1149-1161, 2001.
- TÉLLEZ, C.A. Fourier transform infrared and Raman spectra, vibrational assignment and ab initio calculations of theophthalic acid and related compounds. **Spectrochim Acta A**. V. 57, p. 993-1007, 2001.